

| | |
|-----------|--|
| 氏 名 | 安 田 賢 生 |
| 生 年 月 日 | |
| 本 籍 | 富山県 |
| 学 位 の 種 類 | 博士 (工学) |
| 学 位 記 番 号 | 博乙第82号 |
| 学位授与の日付 | 平成6年9月30日 |
| 学位授与の要件 | 論文博士 (学位規則第4条第2項) |
| 学位授与の題目 | 有機ハロゲン化合物の反応性と有効利用に関する研究 (Study on Reactivity and Utilization of Halogenated Organic Compounds) |
| 論文審査委員 | (主査) 中 島 正 (副査) 猪 股 勝 彦, 上 原 章 元 井 正 敏, 中 本 義 章 |

学位論文要旨

Abstract Hazardous or useless halogenated organic compounds could be converted into harmless and useful derivatives by means of several chemical reactions. In this study, the relationship between the reactivity and the structure of substrate was investigated. The co-pyrolyses of allyl chloride, 1,2-dichloropropane, 1,3-dihalopropanes, 1,2,3-trichloropropane and 2-chloroethyl compounds with methanol on activated alumina were proceeded smoothly at low temperature to give olefins and methoxylated compounds according to the nucleophilic reaction mechanism. 1-Bromo-3-chloropropane was transformed into 1,3-dibromopropane and 1,3-dichloropropane on activated alumina. The disproportionation of 1-bromo-2-chloroethane proceeded in the presence of tetraethylammonium chloride in various solvents and attained equilibrium more rapidly in aprotic solvent. *o*-Dichlorobenzene, trichlorobenzene, tetrachlorobenzene, hexachlorobenzene and PCB were transchlorinated with benzene into chlorobenzene in good yield using $\text{PdCl}_2/\text{CeCl}_3$ /activated charcoal as catalyst. Furthermore, halogenated benzenes were disproportionated in the presence of the same catalyst. PdX_3^- is seemed to play an important role at the intermediate step of reaction. The vapor-phase alkoxycarbonylation of alkyl chloroacetates with an alkoxide ion donor such as alcohol, ether and ester gave the corresponding dialkyl malonates by the use of RhCl_3/KI /activated charcoal catalyst system. RCH_2X , $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{X}$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ were also carbonylated with CO and methanol into methyl carboxylates. Metal iodides enhanced remarkably the catalytic activity of RhCl_3 . The reaction of 1,2,3,4-tetrachlorobutanes with AcOK in polar solvent is nucleophilic reaction by acetoxyl ion, and afforded 2,3-dichloro-1,3-butadiene and acetoxylated olefins. The rate constant was correlated with both dielectric constant and E_T value of solvent. In esterification of 2-chloroethyl compounds with AcOK in polar solvent, a linear free energy relationship was found to exist between the relative rate constant and Taft's substituent constant.

第二次世界大戦以後、多くの有機塩素化合物がその優れた性質と機能から、広範な分野で大量に用いられている。例えば、殺虫剤、除草剤、殺菌剤および殺線虫剤が大量生産され、これらは農業技術の発展に著しく貢献した。また、脂肪族ハロゲン化炭化水素類はドライクリーニング剤やハイテク産業分野での脱脂用溶媒として用いられており、PCBは優れた安定性を有したことから、大量に絶縁油および熱媒体として使用された。ソーダ工業で生産される大量の塩素はポリ塩化ビニルおよびポリ塩化ビニリデンの製造に消費され、最も重要な化学工業の一つを形成している。さらに、多くの有機ハロゲン化合物がファインケミカルの中間体として大量に用いられている。

炭素－塩素間の共有結合は強いので、この結合を切断するには大きなエネルギーを必要とする。一般にポリハロゲン化合物は種々の化学薬品に対して活性が低いうえに不燃性である。また、これらの化合物の代謝は自然界では進行しにくく、その残留毒性が大きな社会問題となっている。塩素を含むプラスチックの焼却は塩化水素の発生を伴い、塩化水素の除去のために中和が必要であり、かつ分解生成物はしばしば環境汚染の原因となっている。

不燃な有機ハロゲン化合物を無害化するには、基本的に二つの方法がある。すなわち、熱分解と化学的分解である。しかし、これらの方法の多くは過酷な条件を必要とし、化学結合の非選択的切断のために経済的に価値のない様々な化合物を生成する。したがって、有害もしくは不燃な有機ハロゲン化合物をより温和な条件下で無害で有用な化学品に変換できれば、極めて好ましいことと言える。このような観点から、多くの研究が広範に行なわれているが、この分野での系統的研究はほとんど見当たらない。

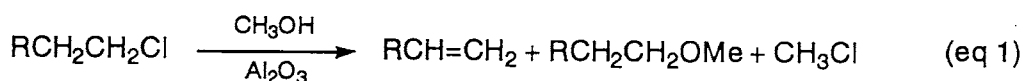
本研究ではこのような背景に基づき、有機ハロゲン化合物の無害化と有効利用を目的として、アルコールとの共熱分解、トランス塩素化反応、不均化反応、気相カルボニル化反応およびカルボン酸カリウムによる脱離反応ならびに置換反応について検討した。さらに、これらの反応に関する有機ハロゲン化合物の構造と反応性についても検討した。

本論文は5章からなり、各章の結果は次のように要約できる。

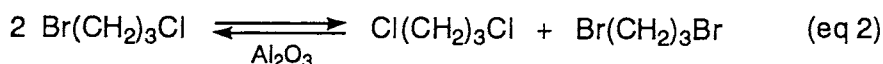
第1章では、活性アルミナ上でのハロゲン化炭化水素とメタノールとの共熱分解について述べた。基質として塩化アリル、1,2-ジクロロプロパン、1,3-ジハロプロパン類、1,2,3-トリクロロプロパンおよび2-クロロエチル化合物を選び、メタノールとの共熱分解を試みた。それぞれの基質での共熱分解の結果を表1に示した。この共熱分解反応の機構を知るため、種々の2-クロロエチル化合物を用い基質の消費速度におよぼす分子構造の効果について検討した (eq 1)。その結果、電子吸引性基は反応速度を増加させ、電子供与性基は反応速度を減じた。反応定数 ρ^* 値は+0.49となり、この反応が求核的反応機構で進行することを示した。

Table 1. Co-pyrolysis of halogenated hydrocarbons with methanol on activated alumina

| Substrate | Products | |
|---|---|--|
| | Main products | Minor products |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OMe}$, $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ | HCHO , CH_3COCH_3 |
| $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}_3$ | CH_3COCH_3 , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OMe}$ | $\text{CH}_2=\text{CClCH}_3$, $\text{CHCl}=\text{CHCH}_3$ |
| $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ | $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OMe}$ | $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OMe}$, $\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$, $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ |
| $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ | $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{OMe}$, $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}_2\text{OMe}$ | $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$, $\text{CHCl}=\text{CHCH}_2\text{OMe}$ |
| $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{R}$ | $\text{CH}_2=\text{CHR}$, $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{R}$ | |



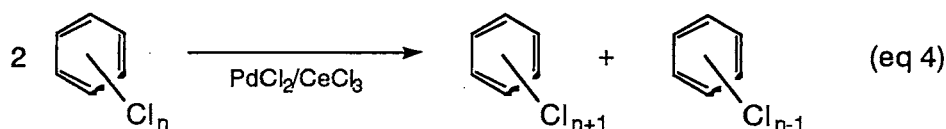
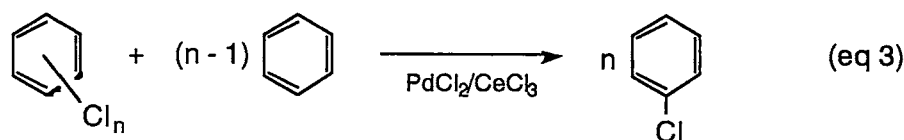
第2章では、ジハロアルカン類の不均化反応について述べた。第1章で記述したように1-プロモ-3-クロロプロパン（BCP）のメタノールとの共熱分解はBCPの不均化反応を伴ったことから、活性アルミナ上でのBCPの1,3-ジプロモプロパン（DBP）と1,3-ジクロロプロパン（DCP）への気相不均化を詳細に検討した。この反応は次式にしたがって進行した。



これらの3つの化合物、すなわちBCP、DBP、DCPの間に平衡関係が存在することを見出した。さらに、塩化テトラエチルアンモニウム（TEAC）触媒を用いる極性溶媒中での1-プロモ-2-クロロエタン（BCE）の1,2-ジプロモエタンおよび1,2-ジクロロエタンへの変換について検討した。その結果、このBCEの液相不均化反応はBCPの気相反応と類似の平衡反応であり、その平衡定数は反応温度にはほぼ無関係であった。また、この反応はDMFのような非プロトン性極性溶媒中でより速く平衡に達した。

第3章では、塩素化ベンゼン類のトランス塩素化および不均化反応について述べた。*o*-ジクロロベンゼン（*o*-DCB）や1,2,4-トリクロロベンゼンなどのポリ塩素化ベンゼン類は

p-ジクロロベンゼンの製造時に多量に副生する。これらの化合物のクロロベンゼンへのトランス塩素化反応および不均化反応を種々の反応条件下で検討した（eqs 3,4）。その結果、活性炭が最適な担体であり、CeCl₃のよう



な希土類金属の塩化物は活性炭に担持された塩化パラジウム（Ⅲ）の触媒活性を著しく向上させた。*o*-DCB、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,2,4,5-テトラクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼンおよびPCBは、いずれもベンゼンとのトランス塩素化によって、高収率でクロロベンゼンに変換された。一方、*o*-DCBと一置換ベンゼン類とのトランス塩素化反応において、電子供与性基がトランス塩素化を促進した。したがって、ポリ塩素化ベンゼン類とベンゼンのクロロベンゼンへのトランス塩素化は親電子反応であると考えられる。同様の触媒を用いて、モノ、ジおよびトリクロロベンゼンの不均化反応を行なったところ、いずれも容易に不均化したが、異性化反応も伴った。トランス塩素化と不均化反応において、PdX₃⁻がこれらの反応の中間段階で重要な役割を果たしていると考えられる。

第4章では、活性炭に担持した塩化ロジウム（Ⅲ）を用いたクロロ酢酸アルキルの気相カルボニル化反応について述べた。通常はコバルトカルボニル触媒を用いたメタノール存在下での一酸化炭素によるクロロ酢酸メチル（MCA）の液相カルボニル化が行なわれている。しかし、液相カルボニル化反応はいくつかの欠点を有しているので、大気圧下での気相カルボニル化を検討し、この反応に適した担体、金属ハロゲン化物や助触媒を探索した（eq 5）。その結果、金属塩化物の中では塩化ロジウム（Ⅲ）が活性および選択性において、とくに優れていることを見出した。また、金属ヨウ化物は

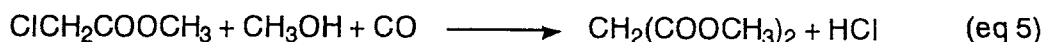


Table 2. Vapor-phase carbonylation of organic halo compounds

| Substrate | Products | |
|----------------------------------|--|--|
| | Main products | Minor products |
| $\text{ClCH}_2\text{COOCH}_3$ | $\text{CH}_2(\text{COOCH}_3)_2$ | $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ |
| RCH_2X | $\text{RCH}_2\text{COOCH}_3, \text{RCH}_3, \text{RCH}_2\text{OCH}_3$ | RCH_2OH |
| $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ | $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ | $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOCH}_3$ |
| $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{X}$ | $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3, \text{C}_6\text{H}_6$ | |

活性炭に担持した塩化ロジウム（Ⅲ）の活性を著しく向上させた。

アルコール、エーテルおよびエステルのようなアルコキシドイオンの供与体によるクロロ酢酸アルキルの気相アルコキシカルボニル化反応は対応するマロン酸ジアルキルを与えた。さらに有機ハロゲン化合物のメトキシカルボニル化反応におよぼす基質分子の構造の効果を調べるために、一酸化炭素とメタノールによる RCH_2X , $s\text{-C}_4\text{H}_9\text{X}$ および $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ のカルボン酸メチルへのメトキシカルボニル化反応を検討した。その結果、 RCH_2X の消費速度は置換基（R）の電子供与性の増加とともに増加した。

第5章では、酢酸カリウム（AcOK）による塩素化炭化水素類の反応について述べた。合成ゴムの原料である 2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンはメタノール中で水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを用いる 1,2,3,4-テトラクロロブタンの脱塩化水素反応によって得られる。2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンの選択的生成には比較的穏やかな反応条件が好ましいと考えられたので、極性溶媒中での AcOK を用いた *meso*- および *dl*-1,2,3,4-テトラクロロブタンの反応を行ない、反応速度におよぼす溶媒効果と 2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンの選択的生成について検討した。この反応において、アセトキシル化生成物が副生したが、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンの収量は溶媒の極性が増加するにつれて減少した。反応速度定数は溶媒の誘電率および E_T 値と相関した。

さらに、固液系での AcOK を用いた 2-クロロエチル化合物のエステル化反応を検討し、エステル



化反応速度におよぼす基質の分子構造と溶媒効果について探索した（eq 6）。その結果、エステル化反応は二次の動力学に従い、その速度定数は溶媒の誘電率に依存することを見い出した。また、相対速度定数と Taft の置換基定数 σ^* の間に自由エネルギー直線関係が存在することが認められた。

以上本研究では、有機ハロゲン化合物にアルコールとの共熱分解、不均化反応、トランス塩素化反応、気相カルボニル化反応および酢酸カリウムとの反応を適用することによって、他の有用な化合物に選択的に変換できることを見い出した。また、基質の化学構造または反応環境と反応性の間に規則性を見い出すことができ、これらを応用して有害もしくは価値の低いハロゲン化炭化水素を有効利用する技術の開発が期待できる。

学位論文の審査結果の要旨

審査委員会は、提出論文の内容について慎重に審議するとともに、申請者に対して面接、学力試験及び論文内容に関する質疑を行った後、平成6年8月8日の口頭発表会後に開催した最終審査委員会

で協議し、以下の通り判定した。

本論文は、有害または低価値有機ハロゲン化合物の有効利用の道を開拓することを目的とし、工業的応用を考慮して主に気相における各種有機ハロゲン化合物の反応性を詳細に検討したものである。以下にその内容を要約する。

- 1) 各種脂肪属ハロゲン化炭化水素類とメタノールを、活性アルミナ上で共熱分解し、ハロゲンがメトキシル基で置換されたメチルエーテル誘導体と脱ハロゲン化水素によるオレフィンを生主生成物として得た。本反応ではアルミナ上の塩基性点で活性化されたメタノールが求核剤として作用している。
- 2) 1,3-ジハロゲン化炭化水素類は活性アルミナ上で不均化し、生成物分布は反応温度に無関係に一定の平衡値に達する。また、この不均化反応は、非プロトン性極性溶媒中、第4級アンモニウム塩触媒下でも進行する。
- 3) ジクロロベンゼン類とベンゼン間のトランス塩素化反応は、塩化パラジウム／活性炭触媒により効率よく進行し、モノクロロベンゼンを高収率で生成する。また、上記触媒に希土類塩化物を添加した触媒系では、PCBとベンゼン間のトランス塩素化が可能となった。
- 4) クロロ酢酸メチルと一酸化炭素の気相反応を、メタノール共存下、塩化ロジウム／活性炭触媒で行い、マロン酸ジメチルを選択的に得た。触媒系への金属ヨウ化物の添加によりカルボニル化生成物の収率は大幅に向上した。
- 5) 1,2,3,4-テトラクロロブタンの酢酸カリウムによる脱塩化水素反応を極性溶媒中で行い、1,3-ブタジエン誘導体の選択的生成条件を明らかにした。

以上、本研究における有機ハロゲン化合物の有用化合物への新変換法と数々の基礎的データは、資源再利用の技術開発に大きく寄与すると考えられる。

なお、申請者は、15年間に及ぶ当該分野での研究歴を有すること、並びに別途行われた審査委員個別による専門および語学試験の結果から、所定の学力を有するものと判断される。

以上を総合して本委員会は、申請者が博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。